

- 1 -

Kritische Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten von
Sauerstoffmeßsonden zur Automatisierung der Stahl-
erzeugungsverfahren

W. Pluschkell, Dortmund *)

Zusammenfassung

Die neu entwickelten elektrochemischen Sauerstoffkonzentrationszellen sind vom Prinzip her für die Automatisierung und Optimierung der Stahlerzeugungsverfahren hervorragend geeignet. Zum einen ist die Zeitverzögerung zwischen Betriebspunkt und Meßsignal gering, und zum anderen sind fast alle metallurgischen Reaktionen bei der Stahlerzeugung mit dem in der Schmelze gelösten Sauerstoff verknüpft. Allerdings kann die Information "Sauerstoffaktivität" nur dann voll genutzt werden, wenn Eingriffsmöglichkeiten in den Prozeßablauf zur Steuerung dieser Größe vorhanden sind. Die neue Meßmethode hat einige bisher nur unbefriedigend gelöste Probleme der Stahlmetallurgie besonders deutlich werden lassen. Hierzu gehören Schmelzeninhomogenitäten, Übersättigungen an Sauerstoff und Reaktionen mit feuerfesten Stoffen und Schlacken. Die Möglichkeiten dieser neuen Meßmethode sind heute bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

*) Gemeinschaftsbericht des Arbeitskreises "EMK-Messungen" des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh)

Critical examination of the application of oxygen
concentration cells for automation of steelmaking processes

Summary

The newly developed oxygen concentration cells are well suited for automation and optimization of steelmaking processes. There is a short time delay between the actual state of the melt and the measuring signal and almost all metallurgical reactions of steelmaking are linked with the oxygen dissolved in liquid steel. However, the information "oxygen activity" can be fully utilized only, when this variable can be controlled during the process. The EMF probes revealed some problems of steel metallurgy so far unsatisfactorily solved, for example inhomogeneities of the melt, supersaturations of oxygen and reactions with refractories and slags. The possibilities of this new measuring method are by far not yet fully utilized today.

Considérations sur les possibilités d'utilisation de
la mesure de l'activité de l'oxygène pour l'automati-
sation d'un procédé d'aciérie.

W. Pluschkell, Dortmund

Résumé.

Les cellules de mesure de la concentration en oxygène récemment mises au point conviennent très bien pour l'automatisation et l'optimisation des processus d'aciérie. Le signal de mesure donne, avec un faible temps de réponse, l'état instantané du bain et presque toutes les réactions métallurgiques de l'aciérie sont liées à l'oxygène dissous dans le bain d'aciér. Toutefois, l'information "activité de l'oxygène" ne peut être valablement utilisée que si cette variable peut être contrôlée durant l'opération. La sonde EMF a révélé certains problèmes métallurgiques qui n'avaient pas reçu de solution satisfaisante, par exemple l'hétérogénéité du bain, des sursaturations en oxygène et des réactions avec les réfractaires et les scories. Les possibilités offertes par cette nouvelle méthode sont encore loin d'avoir été entièrement exploitées.

Eine Automatisierung und Optimierung der Stahlerzeugungsverfahren wird in Zukunft nur möglich sein, wenn es gelingt, neuartige Analysenmethoden zu entwickeln, die die momentane Zusammensetzung der Stahlschmelze entweder unmittelbar oder zumindest mit einer dem Verfahrensablauf angepaßten Geschwindigkeit liefern. Obwohl von einer vollständigen Lösung dieses Problems nicht die Rede sein kann, ist doch in der letzten Zeit ein entscheidender Durchbruch in einem Teilbereich gelungen: Nach aufwendigen Entwicklungsarbeiten stehen heute elektrochemische Sauerstoffkonzentrationszellen zur Verfügung, die bei industrieller Großzahlfertigung in ihrem Funktionsverhalten soweit ausgereift sind, daß sie in den Stahlwerksbetrieben ohne Schwierigkeiten eingesetzt werden können ^{1) bis 3)}. Das Meßergebnis - die Zellen-EMK und die Temperatur, bzw. die aus beiden Meßwerten abgeleitete Sauerstoffaktivität - liegt in rund 20 bis 30 s vor. Die Meßfolgsrate beträgt bei guten Zellenfabrikaten durchschnittlich 95 %. Bei Mehrfachmessungen in homogenen Stahlschmelzen weisen die Ergebnisse Abweichungen von meist nicht mehr als $\pm 5\%$ untereinander auf, solange der Sauerstoffgehalt die Grenze von etwa 50 ppm nicht unterschreitet. Bei kleineren Sauerstoffaktivitäten wird die Streuung größer.

Bild 1 vermittelt einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit dieses neuen Meßverfahrens bei Messungen in Pfannen und Kokillen an unberuhigten, halbberuhigten und vollberuhigten Stahlschmelzen ⁴⁾.

Die Entwicklung der elektrochemischen Sauerstoffmeßtechnik hat folgende, bedeutsame Fortschritte in der Analytik gebracht:

4.4.4.

- unmittelbare Kurzzeitmessung des für die Stahlerzeugung wichtigsten Elementes in seinem metallurgisch wirksamen, d.h. gelösten Zustand ohne Probenahme.
- Ermittlung des Oxidgehaltes der Schmelze durch Vergleich der konventionellen Analyse (Gesamtgehalt an Sauerstoff) mit der elektrochemischen Methode (gelöster Anteil).

Verständlicherweise hat die neue Meßmethode auch einige, bisher nur unbefriedigend gelöste Probleme der Stahlmetallurgie besonders deutlich werden lassen: Zunächst kann die Information "Sauerstoffaktivität" nur dann voll genutzt werden, wenn einerseits der einzustellende Sollwert bekannt ist und andererseits Eingriffsmöglichkeiten in den Prozeßablauf zur Steuerung dieser Größe vorhanden sind. Es ist unschwer zu erkennen, daß auf diesem Gebiet noch umfangreiche Untersuchungen und verfahrenstechnische Entwicklungsarbeiten zu leisten sind. Des weiteren wird der metallurgische Zustand einer Stahlschmelze jetzt einer sehr viel genaueren Überprüfung unterzogen als es bisher möglich war. Bei derartigen Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die Homogenität von Stahlschmelzen keineswegs als gegeben vorausgesetzt werden kann. Bei großen Umsatzgeschwindigkeiten - wie z.B. bei den Konverterverfahren - sind große Stoffströme die Ursache von Phaseninhomogenitäten. Selbst die Einkapselung der Schmelze in die Feuerfestzustellung und die Abdeckschlacke einer Pflanne kann nicht in allen Fällen verhindern, daß störende Austauschreaktionen ablaufen.

Elektrochemische Sauerstoffmessungen in Konvertern

Elektrochemische Sauerstoffmessungen in umgelegten LD-Konvertern sind häufig durchgeführt worden ⁵⁾ bis ¹⁰⁾. Dabei

erhebt sich die Frage, zu welchem Zeitpunkt und an welchem Ort nach Umlegen des Konverters ein repräsentativer Sauerstoffwert für die gesamte Schmelze reproduzierbar gemessen werden kann. Erfahrungsgemäß sollte das Zeitintervall von Blasende bis zur Messung mehr als 2 min betragen. Eine Überprüfung der Schmelzenhomogenität wurde nach folgender Methode durchgeführt: 2 min nach Blasende erfolgte im umgelegten Konverter die erste Messung, darauf wurde der Konverter mehrfach geschwenkt und dann eine zweite Messung vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Bild 2 dargestellt¹⁰⁾. Die Abweichung zwischen erster und zweiter Messung beträgt rund ± 100 ppm Sauerstoff. Dieser Wert ist viel größer als der Meßfehler der elektrochemischen Zelle. Bei einer Eintauchtiefe von rd. 30 cm in die Stahlschmelze führt die erste Messung meist zu einem höheren Sauerstoffgehalt als die zweite Messung. Dieser Befund kann so gedeutet werden, daß einmal durch die Schwenkbewegung ein weiteres Auskochen einsetzt und zum anderen sauerstoffreichere Schmelzenschichten in Schlackennähe mit sauerstoffärmeren Schichten durchmischt werden.

In Bild 3 ist die Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit von dem Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Auch bei dieser Untersuchung handelt es sich um Messungen in einem LD-Konverter mit 200 t Abstichgewicht⁹⁾. Beurteilt nach dem $[C] - [O]$ - Gleichgewicht für 1600 °C und $(p_{CO} + p_{CO_2}) = 1$ atm sind sämtliche Schmelzen übersättigt. Der durch Schmelzeninhomogenitäten eingebrachte Fehler ist in Anbetracht der großen Sauerstoffabsolutwerte ohne Bedeutung für die aus dem Gesamtergebnis zu ziehenden Schlüsse.

Von besonderer metallurgischer Bedeutung ist das Ergebnis, daß die Sauerstoffaktivitäten in weiten Grenzen schwanken können: Bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,04 % zum Beispiel liegt die Sauerstoffaktivität zwischen 0,05 und 0,12. Hieraus folgt unmittelbar, daß aus der Kohlenstoffanalyse ein Rückschluß auf den Oxidationszustand der Schmelze nicht möglich ist. Folglich ist auch die Bemessung der Desoxidationsmittelmenge für die Abstichzugabe nach dem Kohlenstoffgehalt nicht sinnvoll. Umgekehrt sind auch Rückschlüsse aus Sauerstoffmessungen auf den Kohlenstoffgehalt der Schmelze nur mit Einschränkungen zulässig. Aus Bild 3 ist abzulesen, daß bei Sauerstoffaktivitäten, die 0,04 übersteigen, der Kohlenstoffgehalt mit Sicherheit unter der Grenze von 0,08 % liegt. Diese Information kann unter besonderen betrieblichen Bedingungen eine Hilfe für die sofort zu treffende Entscheidung sein, ob eine Schmelze nachgeblasen oder abgegossen werden soll⁸⁾.

Die nach Bild 3 in weiten Grenzen schwankenden Sauerstoffaktivitäten von Konverterschmelzen bedingen ein unkontrolliertes Ausbringen an Desoxidations- und Legierungselementen bei der Abstichzugabe. Untersuchungen über den Abbrand von Aluminium haben ergeben, daß die Streuung im Aluminiumgehalt von rund $\pm 0,050$ % auf rund $\pm 0,025$ % abnimmt, wenn der Schmelze auf den Sauerstoffgehalt abgestimmte Aluminiummengen zugesetzt werden⁹⁾. Eine über dieses Ergebnis hinausgehende Analyseneinengung wird nur möglich sein, wenn man durch eine verbesserte Verfahrenstechnik das Mitlaufen von Schlacke und den Zutritt von Luft beim Abgießen der Schmelze verhindert. Entwicklungsarbeiten in dieser Hinsicht sind allerdings nur zweckmäßig, wenn gleichzeitig die elektroche-

mische Sauerstoffmeßtechnik im Stahlwerk eingeführt wird.

Eine enge und reproduzierbare Kopplung zwischen Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität tritt dann ein, wenn die Frischreaktion unter ungehemmter CO-Blasenbildung abläuft. Derartige Bedingungen ¹¹⁾¹²⁾ können in Kleinkonvertern (Bild 4) oder auch in bodenblasenden Sauerstoffkonvertern vorliegen. Diese Ergebnisse sind vielleicht als Anregung geeignet, um eine Verfahrensweise mit enger Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt auch für großtechnische LD-Konverter zu entwickeln.

Elektrochemische Sauerstoffmessungen in Pfannen

Nach bisherigen Erfahrungen führt die Bemessung von Desoxidations- und Legierungsmittelmengen aufgrund der gemessenen Sauerstoffaktivität beim Abstich von Konvertern, Siemens-Martin-Öfen und Elektroöfen zu einer deutlich verbesserten Treffsicherheit in der Schmelzenzusammensetzung. Die Einstellung enger Grenzen in der chemischen Zusammensetzung sollte jedoch Aufgabe einer vielseitigen Pfannenmetallurgie sein. Für Schmelzenkorrekturen müssen Einrichtungen vorgesehen werden, die neben dem Einbringen von Zuschlagstoffen in die Schmelze auch deren vollständige Auflösung und Verteilung bewirken. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß kiesel-säurehaltige Feuerfestzustellungen und oxidierende Abdeckschlacken vielfältige Reaktionen mit der umgewälzten Pfannenschmelze eingehen können. Der Trend zu einer folgerichtigen Pfannenmetallurgie ist in den Stahlwerken seit längerer Zeit zu beobachten. Dabei ist zu erwarten, daß die elektrochemische Sauerstoffmeßtechnik diesen Trend verstärken und die Möglichkeiten der Pfannenmetallurgie durch

Beherrschung der Sauerstoffbewegung wesentlich erweitern wird.

Im Vergleich zu Stahlerzeugungsreaktoren müssen in Pfannen in der Regel sehr viel kleinere Sauerstoffgehalte gemessen werden, die bei aluminiumberuhigten Schmelzen nur noch 30 bis 1 ppm betragen. Die Messung derart kleiner Gehalte an gelöstem Sauerstoff hat beträchtliche Probleme aufgeworfen, die heute dank einer intensiven Zusammenarbeit zwischen Metallurgen und Zellenproduzenten durch eine gezielte Weiterentwicklung der Sonden teilweise gelöst sind^{13) bis 17)}. Aus verschiedenen Untersuchungen ist abzuleiten, daß auch für diesen Anwendungszweck ein Übergang von Festelektrolyten aus stabilisiertem ZrO_2 zu solchen aus dotiertem ThO_2 nicht zwingend notwendig sein wird.

In Bild 5 sind Ergebnisse zahlreicher Messungen verschiedener Autoren an aluminiumberuhigten Stahlschmelzen in sauren und basischen Zustellungen wiedergegeben⁹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁸⁾. Zum Vergleich wurde in das Bild auch die Linie für das $[\text{Al}] - [\text{O}] - (\text{Al}_2\text{O}_3)$ - Gleichgewicht eingetragen¹⁹⁾²⁰⁾. Die Meßwerte liegen oberhalb der Gleichgewichtslinie. Die Abweichung vom Gleichgewicht kann vielfältige Ursachen haben: Die Messung wird verfälscht, wenn die elektrochemische Zelle infolge unzureichender Qualität parasitären Sauerstoff an den Meßfleck abgibt^{13) bis 15)}. Weiterhin können Schmelzeninhomogenitäten die Ursache für streuende Meßergebnisse sein, wenn am Ort der Probenahme und am Ort der EMK-Messung unterschiedliche Sauerstoffaktivitäten und Aluminiumgehalte vorliegen, was bei sauren Pfannenauskleidungen immer zu berücksichtigen ist.

Die sich hieraus ergebenden Fehler können die beachtliche Streubreite der in Bild 5 gezeigten Meßergebnisse nur zum Teil erklären. Als mögliche weitere Begründung ist in Betracht zu ziehen, daß Sauerstoff im übersättigten Zustand in der Schmelze gelöst verbleibt²¹⁾ und es daher Maßnahmen metallurgischer Art bedarf, definierte Sauerstoffaktivitäten in aluminiumhaltigen Schmelzen einzustellen. Als erster Hinweis hierauf ist aus Bild 5 zu entnehmen, daß sich in Pfannen mit thermodynamisch stabiler feuerfester Auskleidung wie MgO oder Dolomit niedrigere Sauerstoffaktivitäten einstellen lassen als in Schamottepfannen.

Aber auch in Schamottepfannen läßt sich das Streuband durch Spülgasbehandlung und sorgfältige metallurgische Arbeitsweise einengen, wie in Bild 6 gezeigt ist. Die Messungen wurden mit beschichteten Sonderzellen in sauer zugestellten Pfannen am Spülstand einer Stranggießanlage vorgenommen. Aus dem Bild geht hervor, daß mit Hilfe der EMK-Messung und einer untergelegten empirischen Eichung ein Gehalt an gelöstem Aluminium von 0,040 % mit einer Standardabweichung von $\pm 0,009$ % gemessen werden kann. Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses sollte berücksichtigt werden, daß auch die Bestimmung der Vergleichsgröße - nämlich der Gehalt an gelöstem Aluminium - Fehlern unterliegt. Eine weitere Einengung der Meßwertstreuung ist aus obengenannten Gründen beim Einsatz basischer Pfannen zu erwarten.

Bei der Erzeugung von halbberuhigtem Stahl ist die genaue Einstellung des Sauerstoffgehaltes der Schmelze von Bedeutung für die Oberflächenqualität der Blöcke und die

Blockkopperstarrung. Zur Lösung dieses Problems kann die elektrochemische Sauerstoffmeßmethode auf verschiedene Art eingesetzt werden: Der erste Weg besteht darin, den Sauerstoffgehalt in der Gießpfanne zu messen und nach diesem Ergebnis die Kokillenzusätze an Silicium oder Aluminium festzulegen. Nach dem zweiten Weg werden mit Hilfe dieser Meßmethode komplexe Desoxidationslegierungen entwickelt, die gegenüber Sauerstoff eine Pufferwirkung ausüben. In Bild 7 ist die Wirkungsweise einer Mn/Si/Al/C-Desoxidationslegierung aufgezeigt²²⁾. Trotz sehr unterschiedlicher Anfangsgehalte an Sauerstoff wird nach Zugabe der Desoxidationslegierung ein einheitliches Sauerstoffniveau in der Schmelze erreicht.

Beim Vergießen unberuhigter Stahlschmelzen wird der Ankochevorgang sowie die Dicke der blasenfreien Randzone der Blöcke von dem Abbau der Sauerstoffübersättigung in der Kokille bestimmt²³⁾²⁴⁾. Systematische Untersuchungen dieser Vorgänge mit der elektrochemischen Sauerstoffmeßtechnik liegen allerdings noch nicht vor.

Kontinuierliche Sauerstoffmessungen

Die beschriebenen Probleme der Pfannenmetallurgie könnten mit Hilfe einer kontinuierlichen Sauerstoffmessung genauer untersucht werden. Derartige Messungen sind bereits beim Vergießen von Kupfer²⁵⁾²⁶⁾ sowie in Pilot-Anlagen von Natriumkühlkreisläufen²⁷⁾²⁸⁾ Stand der Technik. Langzeitmessungen in Stahlschmelzen bereiten jedoch aus mehreren Gründen beträchtliche Schwierigkeiten. Die Zellen sind über einen längeren Zeitraum dem korrosiven Angriff der sehr heißen Schmelze

ausgesetzt. Mischpotentiale, die Meßfehler verursachen, können sich ausbilden durch Störreaktionen mit dem Festelektrolyten. Diese Reaktionen umfassen Ablagerungen von Oxidsuspensionen aus der Schmelze, Anlösungen der Sinterhilfsmittel und Korngrenzsubstanzen sowie Reaktionen mit den üblicherweise verwendeten Metall/Metalloxid-Referenzgemischen im Inneren der Zelle. Diese Probleme sind heute erst in den einfachsten Grundzügen geklärt²⁹⁾ bis ³¹⁾ und bedürfen in Zukunft einer intensiven Forschungstätigkeit.

Aus den genannten Gründen sind bisher Langzeitmessungen überwiegend in Laboratorien unter möglichst definierten Bedingungen durchgeführt worden¹¹⁾¹²⁾²²⁾. Die Bilder 4 und 7 sind kennzeichnende Beispiele für diese Arbeitsweise. Es liegen aber auch Betriebsuntersuchungen vor, bei denen eine Langzeitzelle 700 mm über dem Boden einer 120-t-Gießpfanne eingebaut wurde³²⁾ bis ³⁴⁾. In Bild 8 sind Meßergebnisse an zwei Schmelzen dargestellt. Im ersten Fall wurde die Schmelze durch eine Argonspülung homogenisiert; von Gießbeginn bis Gießende bleibt die Sauerstoffaktivität der Schmelze auf einem festen Wert von rund 0,0025. Wenn auf eine Argonspülung verzichtet wird und große Legierungsmittelmengen auf unzureichende Art eingebracht werden, sind Inhomogenitäten in der Schmelze und damit Ungleichmäßigkeiten im Produkt von Block zu Block zu erwarten, wie sich aus dem Gießverlauf der zweiten Schmelze nach Bild 8 unmittelbar ableiten läßt. Auch an diesem Beispiel zeigt sich, daß metallurgisch bedeutsame Schmelzeninhomogenitäten mit EMK-Messungen leicht festzustellen sind.

Schlußfolgerungen

Die elektrochemische Sauerstoffmeßmethode hat einen Entwicklungsstand erreicht, der Messungen im gesamten für die Stahlmetallurgie bedeutsamen Konzentrationsbereich von 1 bis 1500 ppm Sauerstoff zuläßt. Das Schwergewicht der augenblicklichen Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet liegt in der Mechanisierung der Zellentauchung, in der Entwicklung digitaler Anzeigeeinheiten und in der weiteren Verbesserung der Festelektrolyte.

An Stahlerzeugnisse werden steigende Anforderungen in bezug auf Gleichmäßigkeit in den technologischen Kennwerten und in bezug auf engere Analysentoleranzen gestellt. Diese Forderungen werden nur durch eine konsequente Pfannenmetallurgie zu erfüllen sein. Die ausgewählten Beispiele in diesem Bericht zeigen, daß die elektrochemische Sauerstoffmeßtechnik wertvolle Hilfe auf diesem Weg leisten kann. Dabei scheint die Meßtechnik sowohl der Verfahrenstechnik als auch der Metallurgie bereits vorausgeeilt zu sein.

Schrifttum

- 1) Steffen, R.: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 547/51.
- 2) Richards, S.R.: BHP Techn. Bull. 18 (1974) Nr.2, S.24/30.
- 3) Stahl u. Eisen 95 (1975) S. 1084.
- 4) Pluschkell, W., U. Pückoff, Ch. Gatellier u. M. Olette: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 539/42.
- 5) Ihida, M., u. Y. Kawai: Trans. Iron Steel Inst. Japan 12 (1972) S. 269/75.
- 6) den Hartog, H.W., P.J. Kreyger u. H. Surinx: Iron Steel Intern. 1973, S. 332/34.
- 7) Bansal, H.: Canad. Metallurg. Quart. 12 (1973) S.323/29.
- 8) Hautecler, M., F. Anselin u. M. Dutrieux: CRM-Rep. 39 (1974) S. 3/9.
- 9) Schoop, J., W. Resch u. G. Mahn: 7. BOT-Tagung am 21. Mai 1975 in Scunthorpe (England); siehe auch Stahl u. Eisen demnächst.
- 10) Risse, W., u. W. Pluschkell: Stahl u. Eisen demnächst.
- 11) Fischer, W.A., u. D. Janke: Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971) S. 249/55.
- 12) Ulrich, K.-H., u. K. Borowski: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) S. 259/63.
- 13) Pluschkell, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) S.11/18.
- 14) Slangen, B., u. H.W. den Hartog: Ironmaking and Steelmaking demnächst.
- 15) Kreyger, P.J., H.W. den Hartog u. B.Slangen: Stahl u. Eisen 95 (1975) S. 393/98.
- 16) Hagen, K., P. Hammerschmid, O.P.J. Curé u. T.P.C.Bollen: Stahl u. Eisen 95 (1975) S. 398/402.
- 17) Gatellier, Ch., A. Jacquemot u. M. Olette: Electr.Soc. 147th Meeting, 11. bis 15. Mai 1975, Toronto (Kanada).
- 18) Richter, H.: Einstellung der Sauerstoffaktivitäten in aluminiumberuhigten Stählen. Gießen und Erstarren II, VDEh-Bericht Nr. 1 über das EGKS-Programm 6210-50, S. 1/7. März 1975.
- 19) Gokcen, H.A., u. J. Chipman: Trans. met. Soc. AIME 197 (1953) S. 173/78.

- 20) Fischer, W.A., u. D. Janke: Arch. Eisenhüttenwes. demnächst.
- 21) Förster, E., u. H. Richter: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) S.595/604.
- 22) Bogdandy, L. von, E. Förster, W. Klapdar u. H. Richter: Stahl u. Eisen 89 (1969) S. 1/6.
- 23) Stein, W., Th. Kootz u. K. Wick: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1061/71.
- 24) Selivanov, V.N., u. V.F. Korotkikh: Steel USSR (1975) S. 487/89.
- 25) Scholes, W.A.: Eng. Min. Journ. (1974) S. 82/85.
- 26) Lockyer, P.C., u. L.J. Hens: Neue Hütte 20 (1975) S. 166/70.
- 27) Kolodney, M., B. Minushkin u. H. Steinmetz: Electrochem. Techn. 3 (1965) S. 244/249.
- 28) Isaacs, H.S.: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) S. 455/59.
- 29) Wagner, C.: In "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Bd. 4 (1966) S.1/46.
- 30) Goto, K.S., u. W. Pluschkell: In "Physics of Electrolytes", Bd. 2 (1972) S. 539/622.
- 31) Fischer, W.A., u. D. Janke: Metallurgische Elektrochemie. Düsseldorf, Berlin, Heidelberg, New York 1975. S. 345/78.
- 32) Bogdandy, L. von., E. Förster u. H. Richter: In Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung. Düsseldorf 1972. S. 421/37.
- 33) Förster, E., W. Klapdar u. H. Richter: Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974) S. 405/12.
- 34) Förster, E., W. Klapdar, H.-W. Rommerswinkel, E. Spetzler u. J. Wendorff: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 474/85.

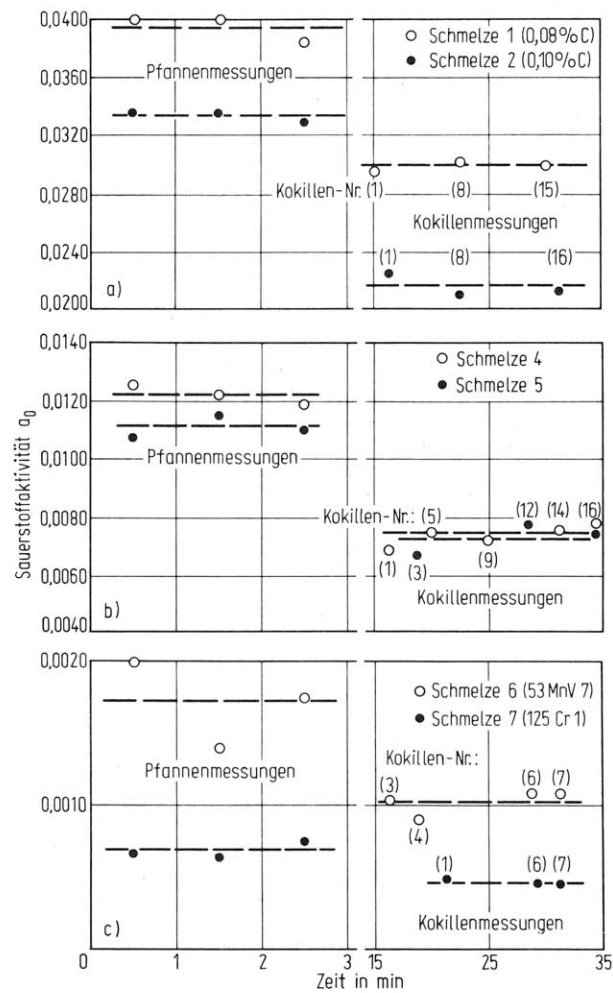


Bild 1: Reproduzierbarkeit elektrochemischer Sauerstoffmessungen in Stahlschmelzen. [nach ⁴⁾]

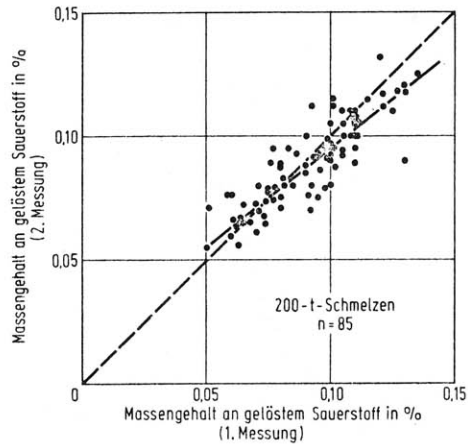


Bild 2: Elektrochemische Sauerstoffmessung im ungelegten Konverter vor (Messung 1) und nach mehrmaligem Konverterschwenken (Messung 2) [nach ¹⁰⁾]

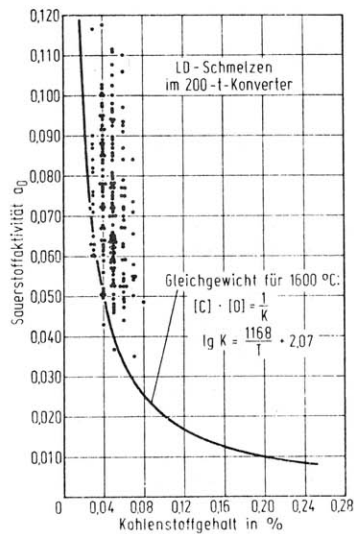


Bild 3: Elektrochemische Sauerstoffmessung in LD-Konverter nach Blasenende. [nach ⁹⁾]

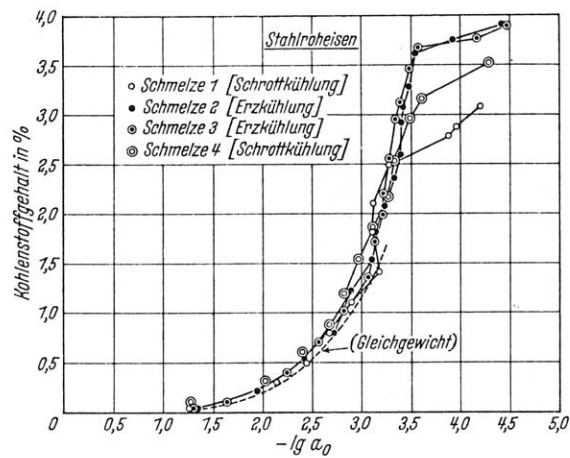


Bild 4: Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität beim Verblasen von Stahlroheisen. [nach ¹²⁾]

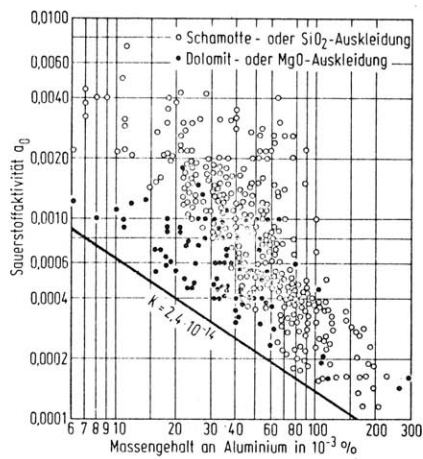


Bild 5: Einfluß der Feuerfestzustellung auf die gemessenen Sauerstoffaktivitäten aluminiumberuhigter Stahlschmelzen. [nach 9)15)16)18)]

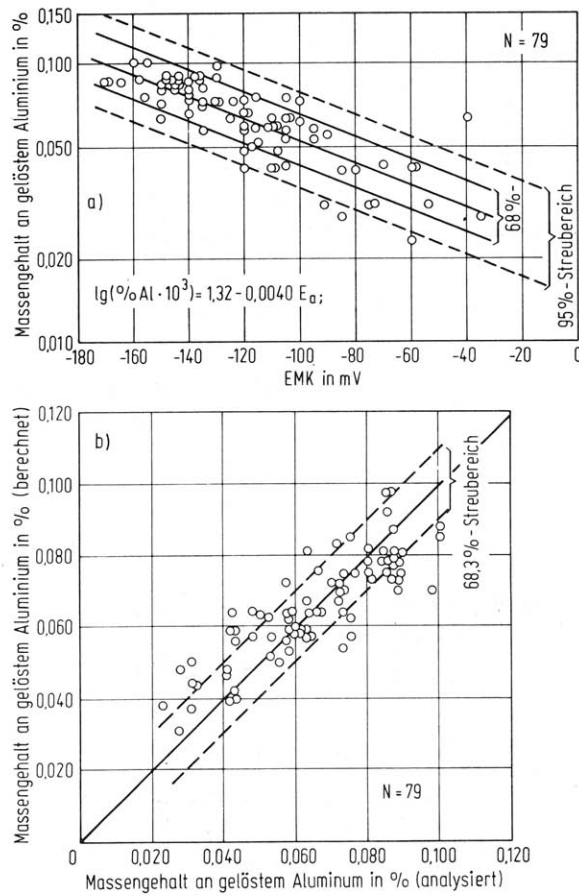


Bild 6: Elektrochemische Sauerstoffmessung an aluminiumberuhigten Stahlschmelzen in der Pflanne

a) Zusammenhang zwischen EMK und Aluminiumgehalt

b) Vergleich berechneter und analysierter Aluminiumgehalte. [nach ¹⁶⁾]

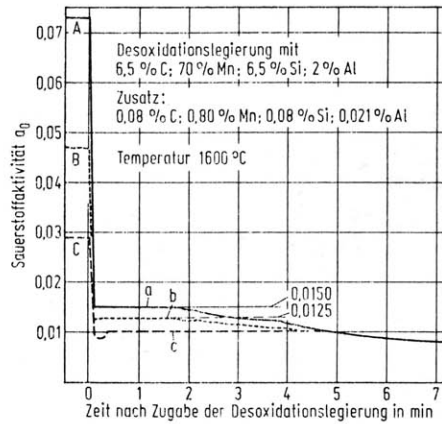


Bild 7: Pufferwirkung einer Mn-Si-Al-Desoxidationslegierung.
[nach 22)]

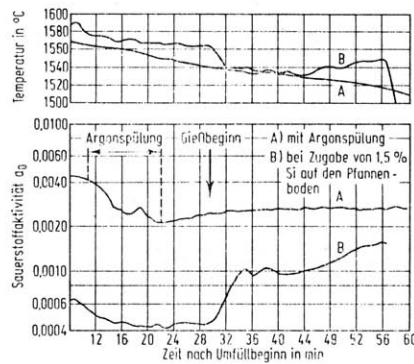


Bild 8: Verlauf der kontinuierlich gemessenen Sauerstoffaktivität und der Temperatur der Schmelze während des Vergießens aus einer 120-t-Pfanne bei unterschiedlicher Homogenisierung.